Chemie.

4°

Über die Zementierung des Eisens durch Methan und die dabei auftretenden Gleichgewichte.

(480° — 720°)

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde der Hohen Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität

zu

MÜNSTER i. W.

Vorgelegt von

FRANZ EISENSTECKEN AUS ESSEN.

TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG: 5. MAI 1925.

Dekan: Herr Prof. Dr. Mecking.

Referent:

Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck.

Über die Zementierung des Eisens durch Methan und die dabei auftretenden Gleichgewichte.

(480°—720°)

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde der Hohen Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität

zu

MÜNSTER i. W.

Vorgelegt von

FRANZ EISENSTECKEN AUS ESSEN.

TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG: 5. MAI 1925.

Dekan: Herr Prof. Dr. Mecking.

Referent:

Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck.

Dortmund 1928.

Stahldruck Dortmund.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dr. M. Meyer befaßt sich in seiner Habilitationsschrift[1]) mit Methan-Wasserstoffgleichgewichten. Methan wird unter dem Einfluß gewisser Katalysatoren in seine Komponenten gespalten. Bei bestimmter Temperatur führt diese Spaltung zu einem Gleichgewichtszustand. Umgekehrt kann man aus Kohlenstoff und Wasserstoff Methan gewinnen, und zwar kommt man bei bestimmter Temperatur zu demselben Gleichgewicht, das für den Methanzerfall charakteristisch ist. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung

$$CH_4 \rightleftarrows C + 2\,H_2.$$

Meyers Untersuchungen liegen zwischen 450° bis 620°. Als Katalysatoren dienten ihm Kobalt und Nickel. Auch Eisen wurde auf seine katalytische Wirkung untersucht. Hier stellten sich jedoch infolge Eintritts von Nebenreaktionen Schwierigkeiten ein. Er schließt das aus Versuchen, die ausgeführt wurden, um die Synthese des Methans durchzuführen. Hierzu benötigte er eine Menge Kohlenstoff. Deshalb leitete er bei 475° Kohlenoxyd über Eisen. Die nachfolgende Synthese führte zu keinem befriedigenden Ergebnis. Bei Untersuchung des Bodenkörpers fand Meyer Eisenkarbid (Fe_3C). Er erklärt sich die Bildung des Fe_3C durch Einwirkung hochprozentigen Kohlenoxyds auf Eisen. Ein eindeutiges Eisenkarbidgleichgewicht ist von Meyer nicht gefunden worden.

Dr. Franz Krägeloh hat in seiner Inaugural-Dissertation[2]) Methan-Wasserstoffgleichgewichte über Eisenkarbid und Kobalt einer längeren Untersuchung unterzogen. Er ist zu dem Ergebnis gelangt, daß beim Ueberleiten von Methan über Eisen als Katalysator 2 Reaktionen eintreten können,

1. kann das Eisen rein katalytisch wirken nach der Gleichung $CH_4 \rightleftarrows C + 2\,H_2$,
2. kann sich der abgeschiedene Kohlenstoff mit dem Eisen zu Zementit umsetzen und ein neues Gleichgewicht bedingen nach der Formel $3\,Fe + CH_4 \rightleftarrows Fe_3C + 2\,H_2$.

Durch Untersuchung des Bodenkörpers hat Krägeloh festgestellt, daß beim Behandeln desselben mit warmer Salzsäure der typische Geruch nach Karbidzersetzungsprodukten auftritt. Das Eisen wirkt also nicht als reiner Katalysator. Es bildet mit dem abgeschiedenen Kohlenstoff Zementit. Krägelohs Versuche bezogen sich also auf die Gleichung 2. Dieselbe war umkehrbar, d. h. je nach den Bedingungen konnte die Reaktion nach links oder rechts verschoben werden. Er hat für den Zerfall des Methans wie auch für die Synthese aus Fe_3C denselben Gleichgewichtszustand erreicht. Doch ganz so regelmäßig, wie Gleichung 2 vorschreibt, ist der Vorgang nicht verlaufen. Krägeloh fand zu Anfang eines jeden neuen Versuches die Merkwürdigkeit, daß beim Ueberleiten von Methan über Eisen als Katalysator anfänglich höhere Wasserstoffausbeuten erhalten wurden, als den Gleichgewichtszusammensetzungen entsprachen und die sich den von Meyer[1]) über Kobalt bei der entsprechenden Temperatur gefundenen Werten näherten. Es scheint ihm, daß tatsächlich Eisen zuerst wie ein reiner Katalysator wirkt, d. h. sich nicht verändert und nur katalytisch den Zerfall des Methans beschleunigt. Dementsprechend müßte zu Beginn der Versuche die Reaktion gemäß der Gleichung $CH_4 \rightleftarrows C + 2\,H_2$ verlaufen. Eine exakte Gleichgewichtseinstellung, die sich auf Gleichung 1 bezog, hat er nicht gefunden.

Bei den Versuchen zur Spaltung des Methans mit Kobalt als Katalysator fand Krägeloh 3 Gleichgewichtseinstellungen. Er gelangt

1. zu einem Gleichgewichtszustand — wie auch Meyer —, wenn Kobalt als reiner Katalysator den Zerfall beeinflußt,
2. wenn neben Kobalt abgeschiedene überschüssige Methan-Kohle sich noch als Bodenkörper vorfindet, oder wenn Kobalt sich mit der CH_4-Kohle umsetzt, wahrscheinlich zu einem Kobaltkarbid und
3. wenn bei der Methansynthese über Kobalt die Komponente Kohlenstoff aus CO gewonnen wird.

Jedesmal erhielt er einen wohldefinierten Gleichgewichtszustand. Seine Untersuchungen umfaßten das Gebiet von 310°—508°.

Die vorliegende Arbeit sollte den Verlauf der Spaltung wie auch die Synthese des Methans sowohl über Eisenkarbid als auch über Kobalt für die Temperaturen 480° – 740° feststellen. Ferner sollte versucht werden, ob es für eine kurze Zeit nicht gelänge, ein Kohlenstoffgleichgewicht mit Eisen als Katalysator zu finden.

Zum Schluß sollte die Frage nach dem Vorhandensein eines Kobaltkarbid-Gleichgewichtes einer näheren Untersuchung unterzogen werden.

[1]) Ueber einige Gasreaktionen. Methanbildung und Kohlenoxyd-Kohlensäuregleichgewicht. Karlsruhe 1908.

[2]) Dissertation Münster 1922.

[1]) Meyer; Hab.-Schr. S. 8.

Methan-Wasserstoffgleichgewichte über Eisen und Eisenkarbid.

Für den experimentellen Teil wurde im wesentlichen die Apparatur von Dr. Krägeloh benutzt.

Darstellung des Bodenkörpers.

Der käufliche Bimsstein wird in erbsengroße Stücke zerschlagen, tagelang mit Salzsäure gekocht, dann geglüht. Dieses Reinigungsverfahren wird solange wiederholt, bis mit Rhodankalium keinerlei Rotfärbung mehr eintritt. 10,3 g Eisennitrat werden im eigenen Kristallwasser geschmolzen und von 20 g Bimsstein aufgesaugt. Die so präparierten Bimssteinstückchen werden im Trockenofen bei 100° getrocknet, dann 20 Minuten im elektrischen Ofen geglüht. Die Reduktion des an der Oberfläche der Bimssteinchen haftenden Eisenoxyds geschieht im Wasserstoffstrom bei 400°. Sie dauert in der Regel 10 Stunden. Ein Chlorkalziumrohr zeigte dann keine Gewichtszunahme mehr. Der fertige Bodenkörper wird im Wasserstoffstrom erkalten lassen, bei Zimmertemperatur unter Kohlensäureatmosphäre in die Reaktionsbirne eingefüllt und sofort an die Apparatur angeschmolzen. Für $t = 480°$ erhielten wir mit dem so hergestellten Bodenkörper befriedigende Ergebnisse. Bei der Temperatur 580° waren die Gasanalysen starken Schwankungen unterworfen. Eine Untersuchung des Bodenkörpers zeigte, daß der Bimsstein zum Teil verglast war und eine Gleichgewichtseinstellung nicht eintrat. Versuche mit geglühtem Magnesit führten zu gutem Erfolge. Reiner Magnesit wird zerkleinert und 48 Stunden im elektrischen Ofen geglüht; die Magnesiumoxydstückchen werden dann analog behandelt wie der Bimsstein.

Darstellung der verwendeten Gase.

1.) Darstellung des Methans.

Methan wurde aus Aluminiumkarbid und Wasser dargestellt

$$Al_4C_3 + 12\ H_2O = 4\ Al(OH)_3 + 3\ CH_4$$

Das Aluminiumkarbid des Handels enthält zeitweilig metallisches Aluminium. Dieses ist die Ursache für die Bildung von Verunreinigungen des Methans. Um möglichst reines Methan zu erhalten, wird das Aluminiumkarbid des Handels gepulvert, mit verdünnter Kalilauge geschüttelt und mit Alkohol gewaschen.[1]) Nach dem Trocknen sind die Aluminiumnester fast vollständig verschwunden. Die Reinigung des Methans geschah nach Moser[1]) und nach einer Verbesserung von Dr. Krägeloh.[2]) In kurzen Zügen sei der Gang der Reinigung wiedergegeben. Das rohe Methan gelangt vom Entwicklungsgefäß aus durch eine Waschflasche mit Wasser in ein Druckgefäß. Mit Hilfe eines zweiten Druckgefäßes wird es in 2 Waschflaschen mit ammoniakalischem Kupferchlorür gepreßt, um es von Azetylen zu befreien. Etwa mitgerissene Ammoniakdämpfe werden von 2 Flaschen mit konzentrierter Schwefelsäure absorbiert. Das Gas gelangt jetzt in eine mit Kupferoxyd beschickte Verbrennungsröhre, die auf 220°—230° erhitzt ist. Die Verbrennungsprodukte werden in 2 Waschflaschen mit Kalilauge (2:1) aufgefangen. Hieran schließen sich wieder 2 Druckflaschen an, durch die das Methan in 3 Waschflaschen mit Natriumhydrosulfit[3]) gedrückt wird. Schwefligsaure Dämpfe werden durch Kalilauge aufgefangen. Dann muß man es nochmals durch 2 Flaschen mit Kupferchlorür leiten, da sich im Verbrennungsofen Azetylen gebildet hat. Zum Trocknen des Gases dienen 3 Gefäße mit konzentrierter Schwefelsäure. Ehe das Gas in den Ofen gelangt, passiert es noch 3 Chlorkalziumtürme. Eine Nebenleitung führt zum Mischungszylinder. Sämtliche Hähne sind Quecksilberhähne. Die Stöpsel der Waschflaschen sind mit Marinekitt gedichtet. Als Sperrflüssigkeit für die Druckgefäße dient Glyzerinwasser (1:10). Eingelegte Zinkstangen dienen als Oxydationsschutz. Die ganze Apparatur wird solange mit Methan gespült, bis der Stickstoffgehalt auf ein Minimum reduziert ist. Das gereinigte Gas hatte folgende Zusammensetzung:

CH_4 = 99,89 % unges. K. W. = 0,03 %
H_2 = 0,00 % N_2 = 0,08 %

2.) Darstellung des Wasserstoffs.

Im Kippapparat wird Aluminium mit Kalilauge (1:2) behandelt. Der entwickelte Wasserstoff wird durch rauchende Schwefelsäure von evtl. gebildeten ungesättigten Kohlenwasserstoffen befreit, die mitgerissenen SO_3-Dämpfe durch Kaliauge absorbiert. 2 Druckflaschen drücken das Gas durch 2 Waschflaschen mit Natriumhydrosulfit und Kali-

[1]) Matignon: Comptes rendus 145 (1907) p. 676.

[1]) Reindarstellung von Gasen, S. 128.
[2]) Dissertation Krägeloh, Münster i. W. 1922 S. 7.
[3]) Franzen B. B. 39, S. 2069.

lauge in 3 Trockentürme. Zur vollständigen Trocknung dienen 2 Behälter mit Phosphorpentoxyd. Von hier aus kann der Wasserstoff sowohl zum Mischungsgefäß als auch zum Ofen gelangen. Es sei noch kurz erwähnt, daß die Methan- und Wasserstoffapparatur ein einheitliches Ganzes bildet. Gummiverbindungen sind nicht angewandt worden. Wo Glasschliffe nicht zu umgehen waren, wurden diese mit einer Harzmasse gedichtet. Der gereinigte Wasserstoff setzte sich zusammen aus 99,95 % H_2 und 0,05 % N_2.

3.) Darstellung des Sauerstoffs.

Der Sauerstoff wurde zur Explosion des CH_4-H_2-Gemisches verwandt. Nach einem Verfahren von Moser[1]) und einer Verbesserung von Krägeloh[2]) wird Wasserstoffsuperoxyd, das mit Schwefelsäure angesäuert ist, auf Mangandioxyd tropfen lassen. Der sich entwickelnde Sauerstoff bestand aus 99,91 % O_2 und 0,09 % N_2.

Versuchsanordnung:

Die von allen Unreinigkeiten befreiten Gase Wasserstoff und Methan, wie auch Gemische derselben, passieren die Regulierhähne und treten durch einen Dreiwegehahn, der es gestattet, Gasproben vor der Reaktion abzunehmen, in das Reaktionsgefäß ein. Letzteres liegt wagerecht im elektrischen Ofen und ist zu einem Zylinder ausgezogen, der sich an den Enden verjüngt. Er besteht aus schwerschmelzbarem Glas und hat sich für die Untersuchungen bei $t = 480^0$ gut bewährt. Auch bei $t = 580^0$ wurden damit anfangs gute Erfolge erzielt; doch zeigten nach 48 Stunden die Gasanalysen ungefähr 10 % Stickstoff. Das Methan, das zur Reaktion diente, war rein. Der Ofen wurde ausgeschaltet. Nach dem Erkalten war der Reaktionszylinder vollständig deformiert. Infolge der hohen Erhitzung und der langen Dauer des Versuches war das Glas weich geworden und hatte beim Evakuieren Luft zum Bodenkörper gelassen. Von 580^0 an wurde deshalb als Reaktionsgefäß ein Porzellanrohr genommen. Das Rohr liegt bei jedem neuen Versuch so im elektrischen Ofen, daß sich der Bodenkörper genau innerhalb des konstanten Heizungsbereichs befindet. Der tote Raum wird mit Porzellanstäben ausgefüllt. Da das Rohr mehr Bodenkörper fassen konnte, wurden 4 g Eisen mit Methan behandelt, d. h. 40 g Magnesit und 20 g Eisennitrat dienten als Ausgangsmaterial.

Stromleitung für den elektrischen Ofen.

Die Versuche bis 700^0 wurden in einem Platinofen über 700^0 in einem Ubbelohdeofen ausgeführt. Zur Heizung des Ofens diente der Stadtstrom. Dieser ist je nach Beanspruchung des Netzes starken Schwankungen unterworfen, und es ist nicht möglich, für mehr als 5—7 Stunden konstante Temperaturen zu erzielen. Nur mit Hilfe einer Relaisschaltung gelingt es, den Ofen auf eine gewünschte Temperatur zu halten. Der Hauptstrom fließt von der Büchse über Heizdraht- und Schiebewiderstände zum Ofen; von hier aus kehrt er über das Ampèremeter zur Büchse zurück. Die Temperatur wird mit einem Millivoltmeter gemessen. Die Lötstelle des Thermoelementes liegt in der Mitte des elektrischen Ofens. Der Thermostrom gelangt durch einen Thermostaten zum Millivoltmeter. Nun liegt parallel zur Porzellanröhre in der Höhe der Lötstelle des Thermoelementes ein schwerschmelzbares Glasrohr. Durch einen Glasschliff, der noch mit Kitt gedichtet ist, ist das Glasrohr mit einer U-förmig gebogenen Röhre verbunden, welche zum Schutz gegen äußere Einflüsse mit einem Glasmantel umgeben ist. Der Glasmantel wird mit Paraffinöl gefüllt. Zur Regulierung der eingeschlossenen Luft dienen 2 Dreiwegehähne. Das U-förmige Rohr ist zum Teil mit Quecksilber gefüllt und besitzt drei eingeschmolzene Platinkontakte. Kontakt 3 ist dauernd mit dem Quecksilber in Berührung. Das Quecksilberniveau wird in den beiden Schenkeln so eingestellt, daß ein geringer Druck von der einen oder anderen Seite genügt, um den Kontakt 1 oder 2 mit dem Quecksilberniveau in Berührung zu bringen. Kontakt 3 ist mit einer Akkumulatorenbatterie verbunden. Ein Leitungsdraht führt von Kontakt 2 zur Magnetspule II. Kontakt 1 steht in Verbindung mit Magnetspule I. Die Enden beider Magnetspulen führen zu einer Klemmschraube, von der eine Leitung zum anderen Pol der Akkumulatorenbatterie führt.

Die so getroffene Einrichtung hat folgenden Zweck: Durch Ausprobieren haben wir gefunden, daß zur Erzeugung einer Temperatur von 700^0 ein Strom von 1,4 Ampère benötigt wird. Ist die gewünschte Temperatur erreicht, so wird das Manometer-Relais eingestellt. Infolge stärkerer Belastung des Stromnetzes nimmt der Strom allmählich etwas ab. Die Luft im Luftthermometer zieht sich infolge Abkühlung zusammen, da der Ofen wegen verminderter Stromzufuhr kälter wird. Die Zusammenziehung der Luft im Luftthermometer bewirkt, daß das Quecksilber im U-Rohr mit Kontakt Nr. 1 in Berührung kommt. Dann ist der Akkumulatorenstrom geschlossen. Er läuft von dem einen Pol der Batterie zu Kontakt Nr. 3, durch das Quecksilber über Kontakt Nr. 1 zur Spule I, von hier zur Klemmschraube und zum anderen Pol der Batterie zurück. Die Magnetspule Nr. I zieht beim Stromdurchlauf eine Eisenplatte an, deren Enden in 2 Quecksilbernäpfe schlagen. Dadurch wird eine

[1]) Reindarstellung von Gasen.
[2]) Dissertation Krägeloh, Münster i. W. S. 9.

Nebenleitung eingeschaltet, sodaß der Hauptstrom jetzt nur durch 3 nebeneinander geschaltete Kohlefadenbirnen fließt, um zum Ofen zu gelangen. Die vermehrte Stromzufuhr bringt den Ofen wieder auf 700°. Die Luft im Luftthermometer dehnt sich wieder aus. Ist die Temperatur 700° erreicht, so ist die Luft imstande, den Kontakt Nr. 1 mit dem Quecksilber zu unterbrechen. Der Hauptstrom fließt, wie zuerst angegeben. Geht der Ofen über 700° hinaus, so bewirkt die Ausdehnung der Luft eine Berührung des Kontaktes Nr. 2 mit dem Quecksilber. Der geschlossene Akkumulatorenstrom bewirkt, daß die Spule Nr. II magnetisch wird. Sie zieht eine Eisenplatte an. Letztere schließt eine Nebenleitung. Der Strom fließt über die Widerstände und 3 Metallfadenlampen zum Ofen. Der Widerstand der Metallfadenlampen muß geringer sein als der des Ofens. Infolge Einschaltens der Lampen als Nebenschluß wird die Stromzufuhr geschwächt. Der Ofen kühlt sich allmählich ab. Ist die Temperatur 700° erreicht, so wird infolge Abkühlung der Luft im Luftthermometer der Kontakt Nr. 2 mit dem Quecksilber aufgehoben. Der Strom fließt jetzt wieder wie oben mitgeteilt. Durch diese Einrichtung ist es uns gelungen, die Untersuchungstemperaturen ziemlich konstant zu halten. Die größten Schwankungen waren 3° über- oder unterhalb der untersuchten Temperaturen.

Das Gas kann nach Reaktion im Ofen mittels eines Dreiwegehahnes sofort in die Ableitung oder in den Auffangapparat getrieben werden. Hinter dem Dreiwegehahn befindet sich eine an die Apparatur angeschmolzene Pipette; sie ist mittels eines Druckschlauches mit einem Quecksilbergefäß verbunden. Mit Hilfe dieser Einrichtung kann man im Ofen ein ziemlich starkes Vakuum erzeugen. Das herausgezogene Gas gelangt durch Ueberdruck in eine tragbare Quecksilberpipette. Das Vakuum wird durch langsames Nachfüllen wieder aufgehoben. Die Gasgeschwindigkeit wird mit einer Bunteбürette, die sich unmittelbar an die Apparatur anschließt, gemessen. Als Blasenzähler dient eine kleine Waschflasche mit Schwefelsäure vor dem elektrischen Ofen. Eine Blase entsprach 0,1 ccm. 2 eingeschliffene Hähne, welche unten durch Quecksilber und oben durch Kitt abgedichtet waren, dienten zur Regulierung des Gasstromes.

Gasanalysen.

Sämtliche Gasproben wurden in Quecksilberpipetten aufgefangen, zum Gaszimmer gebracht und sofort mit einem Quecksilberfaden abgeschlossen, um ein Diffundieren des Wasserstoffs durch den Dreiwegehahn zu vermeiden. Versuche ohne Quecksilberabschluß führten zu dem Ergebnis, daß schon 4 Stunden genügten, um die Hälfte des vorhandenen Wasserstoffs herauszulassen, trotzdem die Hähne gut eingefettet und vollständig durchsichtig waren. Die Gasanalysen wurden in einem auf Zimmertemperatur konstant gehaltenen Gaszimmer im Hempell'schen Apparat ausgeführt. Zur Untersuchung lagen vor: C_2H_4, C_2H_2, CH_4, H_2 und N_2. Am Schluß jeder Gasanalyse wurde der übriggebliebene Sauerstoff mit einer Pyrogallollösung 5 Minuten geschüttelt, um eine Kontrolle über die vorher ausgeführte Gasanalyse zu haben. Jede neugefüllte Pipette mit Sauerstoff wurde vor dem Gebrauch für die Explosion auf Reinheit geprüft. Zur Absorption der ungesättigten Kohlenwasserstoffe dienten rauchende Schwefelsäure und ammoniakalisches Kupferchlorür. Das aus dem Ofen gezogenene Gas wird zunächst in eine Pipette mit rauchender Schwefelsäure gebracht, 3 Minuten damit stehen gelassen, nach jeder Minute leicht angestoßen. Längeres Verweilen des Gases in der rauchenden Schwefelsäure, sowie auch starkes Schütteln ist nach Krägeloh zu vermeiden, da dann Wasserstoff und auch Methan absorbiert werden. Vor allem ist darauf zu achten, daß kein Quecksilber zu dem Absorptionsmittel gelangt, da das sich bildende Quecksilbersulfat die Absorption von Methan und Wasserstoff katalytisch beschleunigt. Das Gas wird nach 3 Minuten in die Bürette gezogen, dann in eine Pipette mit Kalilauge (2:1) gedrückt, um die mit herübergezogenen SO_3-Dämpfe zu entfernen. Man liest vor Beginn der Gasanalyse das Volumen ab. Aus der Differenz der Ablesungen ergibt sich der Gehalt an Aethylen bezw. Benzol. Die rauchende Schwefelsäure ist aber nicht imstande, innerhalb der 3 Minuten sämtliche ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu absorbieren. Azetylen wird durch dieses Absorptionsmittel nicht gebunden. Zu seiner Entfernung dient ammoniakalisches Kupferchlorür. Das Gas wird deshalb zuerst 3 Minuten in eine schon oft gebrauchte, dann 3 Minuten in eine frische Kupferchlorürlösung gebracht. Sämtliches Azetylen ist dann gebunden. Etwa mitgerissene ammoniakalische Dämpfe werden durch Salzsäure (1:1) aufgenommen. Die Differenz der Ablesung ergibt den Gehalt an Azetylen. Das Gas ist jetzt soweit von Verunreinigungen befreit, daß der Gehalt an Methan und Wasserstoff mit Hilfe der Explosionsmethode bestimmt werden kann. Wir ließen das Gemisch mit reinem Sauerstoff in einer Explosionspipette explodieren. Es wurde vorher soviel Sauerstoff mit dem Gas gemischt, daß nach der Explosion meistens noch 15—20 ccm O_2 übrigblieben.

Explosionsmethode.

Ein Akkumulatorenstrom wird in ein Induktorium geleitet. Der Induktionsstrom wird zu zwei

Platinkontakten, die in einer Explosionspipette eingeschmolzen sind, geführt. Die beiden Enden der Kontakte sind zu feinen Spitzen ausgezogen und stehen sich ungefähr in einer Entfernung von 2 mm gegenüber. Der Induktionsstrom gleicht sich durch die zwischen den beiden Spitzen überspringenden Funken aus, die das Gemisch zur Explosion bringen. Um bei der Explosion eine Zerstörung der Pipette zu vermeiden, wird diese auf eine Erhöhung gestellt und durch das kommunizierende Quecksilbergefäß ein Unterdruck erzeugt.

Die Explosion verläuft gemäß den Gleichungen:

$$CH_4 + 2\ O_2 = CO_2 + 2\ H_2O$$
$$2H_2 + O_2 = 2\ H_2O.$$

Aus der Kontraktion und der gebildeten Kohlensäure läßt sich demnach der Gehalt an CH_4 und H_2 bestimmen. Angenommen, wir haben V=ccm Gas, bestehend aus CH_4, H_2, O_2 und N_2; die durch die Explosion bedingte Kontraktion sei ΔC, die gebildete Kohlensäure ΔK. ΔK entspricht dem vorhanden gewesenen Methan. Also ist

$$x = \frac{100 \cdot \Delta K}{V}\ \%\ CH_4.$$

Bei der Explosion des Methans wird aus drei Volumteilen ($CH_4 + 2\ O_2$) ein Volumen CO_2. Es verschwinden also 2 Volumina, wenn das Volumen des gebildeten Wassers nicht gerechnet wird. Die dadurch erzeugte Kontraktion entspricht demnach $2\ \Delta K$. ($\Delta C - 2\ \Delta K$) ist dann noch die Kontraktion, die für den Wasserstoff und Sauerstoff in Rechnung gesetzt werden muß. 2/3 davon gehören dem Wasserstoff an. Es ist also:

$$\frac{V}{100} = \frac{^2/_3\ (\Delta C - 2\ \Delta K}{y}\ \text{oder}$$

$$y = \frac{2\ (\Delta C - 2\ \Delta K)\ 100}{3\ V.}\ \%\ H_2.$$

Die Explosionsmethode führte anfangs zu wenig befriedigenden Ergebnissen. Es wurden deshalb CH_4/H_2-Gemische hergestellt, der Wasserstoff und das Methan mit Sauerstoff in der Platinkapillare verbrannt. Gemische von derselben Zusammensetzung wurden dann zur Explosion gebracht. Es zeigte sich bei der Explosionsmethode dauernd eine zu große Kontraktion. Vergleiche zwischen 20 Versuchen führten zur Einführung eines empirischen Faktors, mit dessen Hilfe man den Ergebnissen nach der Verbrennungsmethode ziemlich nahe kam. Wenn man ΔG (Gemisch aus Methan, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff) mit 0,023 multipliziert, die gefundene Zahl von der Kontraktion ΔC abzieht, so führt der reduzierte Wert ΔC_1 zu befriedigenden Ergebnissen. Es ist also:

$$\Delta C_1 = \Delta C - 0{,}023 \cdot \Delta G.$$

Bei späteren Versuchen, von $t = 580^0$ an, wurde durch Verringerung des Unterdruckes der reduzierte Wert ΔC_1 hinfällig. Die gefundene Kontraktion ΔC diente von da ab als Unterlage für die Ausrechnung der Gasanalyse.

In den meisten Fällen stieg der Stickstoffgehalt kaum über 1 % hinaus.

Versuche:

Der Zerfall des Methans bezw. sein Aufbau aus den Komponenten wurde für die Temperaturen 480^0—720^0 untersucht. Zu jedem Versuch wurde ein neuer Bodenkörper verwandt. Unter CO_2-Atmosphäre wurde er sofort in den Glaszylinder oder in das Porzellanrohr gefüllt und an die Apparatur angeschmolzen. Das Reaktionsgefäß wurde evakuiert, mit Methan gefüllt, wieder evakuiert und neues Methan hineingelassen. Vier bis 6 Stunden lang wurde dieses abwechselnd wiederholt, um sicher zu gehen, daß die letzten Spuren von Kohlensäure, Wasserstoff oder Stickstoff entfernt waren. Dann wurde der evakuierte Ofen langsam angeheizt und bei der für die Untersuchungen notwendigen Temperatur nochmals ausgepumpt. Nach diesen Vorbereitungen wurde das Methan langsam zum Bodenkörper gelassen. Den Eintritt der Reaktion erkennt man daran, daß infolge Volumvergrößerung ein Ueberdruck im Reaktionsgefäß auftritt. Dieser wird durch mehrmaliges Oeffnen eines Quecksilberhahnes, der sich in der Nähe des Abnahmegefäßes befindet, abgelassen. Bei den Versuchen kam es darauf an, einen Gleichgewichtszustand zu finden, der dem katalytischen Einfluß des Eisens zuzuschreiben war. Dieses ist auch nach einigen Schwierigkeiten gelungen. Wenn reines Methan über Eisen geleitet wird, wirkt letzteres 3—4 Stunden katalytisch. Dann tritt eine langsame Abnahme des Wasserstoffs ein, bis ein zweiter Haltepunkt erreicht wird. Der durch die Spaltung des Methans entstandene Kohlenstoff setzt sich allmählich mit dem Eisen zu Eisenkarbid (Fe_3C) um. Die gleichzeitige Anwesenheit von Zementit und Eisen bewirkt die Einstellung eines zweiten Gleichgewichtszustandes, der auch durch längeres Erhitzen nicht verändert wird.

Zur Erklärung nachfolgender Tabellen diene folgendes:

t = gibt die Zeit in Stunden an, während der das Gas mit dem Bodenkörper in Berührung ist; v bedeutet Gasgeschwindigkeit pro Minute. Also $v = 1$ heißt: In einer Minute wird eine Gasblase von 0,01 ccm Inhalt in das Reaktionsgefäß eingelassen. ΔC = gefundene Kontraktion.

ΔG=Gemisch aus Methan, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff. $\Delta C_1 = \Delta C - 0{,}023\ \Delta G$ = reduzierte Kontraktion. Die Kohlensäure entspricht dem vorhanden gewesenen Methan. Der Wasserstoff wird

nach der vorhin entwickelten Formel ausgerechnet. Das Methan-Wasserstoffgemisch ist in Volumprozenten angegeben. Nach diesem Schema sind sämtliche Tabellen aufgestellt. Die nachfolgenden enthalten allerdings nur die zur Uebersicht notwendigen Daten.

Tabelle I zeigt die gefundenen Werte für den katalytischen Einfluß des Eisens bei 480°.

Methanzerfall bei 480°

Tabelle I.

t = 480° Kohlenstoffgleichgewicht. (Fe als Katalysator) Anfangszusammensetzung: 99,89 % CH_4, 0,11 % N_2

N.	t	v.	V ccm	C_2H_4 ccm	C_2H_2 ccm	ΔC. ccm	CO_2 ccm	$\Delta C_1 = \Delta C - 0{,}023\,\Delta G$ ccm	H_2 ccm	N_2 ccm	Volumproz. CH_4	Volumproz. H_2
			9,09	9,09	9,09	36,22 ΔG	15,90	20,32 = ΔC				
			1,92	9,09	8,94	15,90	9,03	0,83 = 0,023 ΔG				
1	½	0	11,01	0,00	0,15	20,32	6,87	19,49 = ΔC_1	3,83	0,16	64,21	35,79*
			8,84	8,84	8,82	34,96 ΔG	15,07	19,89 = ΔC				
			1,92	8,82	8,72	15,07	8,39	0,80 = 0,023 ΔG				
2	1	0	10,76	0,02	0,10	19,89	6,66	19,09 = ΔC_1	3,82	0,14	63,62	36,38*
			9,20	9,20	9,16	41,32 ΔG	20,57	20,75 = ΔC				
			1,92	9,16	9,04	20,57	13,62	0,95 = 0,023 ΔG				
3	1½	0	11,12	0,04	0,12	20,75	6,95	19,80 = ΔC_1	3,93	0,08	63,88	36,12*

Kohlenstoffgleichgewicht: 63,90 % CH_4
(Fe als Katalysator) 36,10 % H_2.

Wie schon erwähnt, ist dieser Gleichgewichtszustand nicht beständig. Der Wasserstoffgehalt nimmt allmählich ab. Die Gaszusammensetzung strebt einer neuen Gleichgewichtseinstellung zu. Tabelle II zeigt den Verlauf der Reaktion bis zum Gleichgewichtszustand, herbeigeführt durch das Eisenkarbid.

Tabelle II.

Eisenkarbidgleichgewicht.

= 480° Anfangszusammensetzung 99,89 % CH_4, 0,11 % N_2

N.	t	v	V ccm	C_2H_4 ccm	C_2H_2 ccm	CO_2 ccm	H_2 ccm	N_2 ccm	Volumproz. CH_4	Volumproz. H_2
4	2½	0	9,68	0,10	0,22	7,16	2,14	0,06	77,00	23,00
5	4	0	8,72	0,00	0,27	6,96	1,31	0,18	84,16	15,84
6	5	½	11,06	0,21	0,34	9,15	1,32	0,04	87,39	12,61
7	13	0	10,99	0,20	0,32	9,21	1,20	0,06	88,46	11,54*
8	7	2/3	10,64	0,25	0,44	8,76	1,14	0,05	88,49	11,51*
9	10	½	10,76	0,16	0,36	9,00	1,16	0,08	88,59	11,41*
10	99	0	10,41	0,10	0,17	8,88	1,16	0,10	88,44	11,56*

Eisenkarbidgleichgewicht: 88,49 % CH_4
(t = 480°) 11,51 % H_2.

*) Aus den mit * versehenen Gasproben ist der Mittelwert gezogen.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß trotz wechselnder Gasgeschwindigkeit eine gute Uebereinstimmung in den Werten erzielt wird. Auch die Zeitdauer, in der das Methan mit dem Eisenkarbid in Berührung gebracht wird, verändert den Gleichgewichtszustand nicht. Die letzte Probe wurde 4 Tage erhitzt, ohne daß eine wesentliche Aenderung des Ergebnisses festzustellen war. Der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen steigt in Probe 6 und 8 über 5 % hinaus. Da das Methan vor der Reaktion auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe untersucht und nur Spuren festgestellt worden waren, mußten sich im Ofen Nebenreaktionen abspielen, die eine Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen bedingten. Eine erhöhte Kohlenstoffabscheidung begünstigt sehr wahrscheinlich die Nebenreaktionen.

Methansynthese bei 480°.

Sollten die gefundenen Werte charakteristisch sein für einen Gleichgewichtszustand, hervorgerufen durch das Eisenkarbid, so mußte es gelingen, aus Eisenkarbid und Wasserstoff zu demselben Gleichgewichtszustand zu gelangen. Derselbe Bodenkörper, der zur Spaltung des Methans gedient hatte,

wurde auch zur Synthese benutzt. Da die Mengen des gebildeten Eisenkarbids wahrscheinlich sehr gering waren, wurde bei 450° 2 Stunden lang Methan mit einer Geschwindigkeit von $v = 12$ pro Minute über den Bodenkörper geleitet. Dann wurde der Bodenkörper mit reinem Wasserstoff behandelt. Wir gelangten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Es bildete sich wohl Methan, aber das Gleichgewicht wurde nicht erreicht. Wahrscheinlich waren die abgeschiedenen Mengen Eisenkarbid zu gering und von dem reinen Wasserstoff verbraucht, ehe ein Gleichgewicht eintrat. Nochmaliges Zementieren hätte wenig Zweck gehabt, da sich zu viel elementarer Kohlenstoff abgeschieden hätte, der für die Einstellung hinderlich gewesen wäre. Ein frisch hergestellter Bodenkörper führte zu besseren Ergebnissen. Der Bodenkörper wurde 6 Stunden mit Methan ($v = 10$) behandelt. Um das gebildete Eisenkarbid nicht sofort aufzubrauchen, wurde jetzt ein Gemisch von Methan-Wasserstoff bereitet und dieses mit dem Bodenkörper in Berührung gebracht. Das Gemisch bestand aus 23,78 % Wasserstoff und 76,22 % Methan. Die Gaszusammensetzung im Gleichgewichtszustand betrug

$$CH_4 = 88{,}16\ \%$$
$$H_2 = 11{,}84\ \%.$$

Das Ergebnis der Synthese stimmt mit dem des Zerfalls bis auf 0,3 % überein. Ganz wurde das Gleichgewicht nicht erreicht. Es blieb etwas oberhalb des Wertes für den Zerfall. Die gleiche Beobachtung wurde auch bei den nachfolgenden Untersuchungen gemacht.*)

Die Zusammenstellung der Ergebnisse zeigt Tabelle III.

Tabelle III.

$CH_4 \rightleftharpoons C + 2\,H_2$ (Fe als Katalysator) $\qquad 3\,Fe + CH_4 \rightleftharpoons Fe_3C + 2\,H_2$ (Eisenkarbid)

Temp.	Zerfall		Synthese	
	CH_4%	H_2%	CH_4%	H_2%
480°	63,90	36,10	88,49	11,51	88,16	11,84
580°	36,74	63,26	59,84	40,16	59,77	40,23
640°	23,26	76,74	36,22	63,78	36,08	63,92
680°	16,99	83,01	23,00	77,00	22,40	77,60
700°	14,30	85,70	17,07	82,93	17,94	82,06
710°	12,91	87,09	15,19	84,81	15,27	84,73
720°	12,07	87,93	12,07	87,93		

Fassen wir die Werte für den Zerfall und für die Synthese zusammen, so erhalten wir folgende Mittelwerte:

Tabelle IV.

Temp.	Kohlenstoffgleichgewicht		Karbidgleichgewicht	
	CH_4%	H_2%	CH_4%	H_2%
480°	63,90	36,10	88,32	11,68
580°	36,74	63,26	59,80	40,20
640°	23,26	76,74	36,15	63,85
680°	16,99	83,01	22,70	77,30
700°	14,30	85,70	17,50	82,50
710°	12,91	87,09	15,23	84,77
720°	12,07	87,93	12,07	87,93

Wie die späteren Versuche zeigen werden, stimmen die gefundenen Werte für Eisen als Katalysator mit den für Kobalt gefundenen vollständig überein. Um ein übersichtliches Bild über den Verlauf der Reaktionen zu geben, werden hier schon die Werte, die Krägeloh für den katalytischen Zerfall des Methans über Kobalt gefunden hat, mit angegeben. Sie lassen sich mit einer Ausnahme gut mit den von mir gefundenen Werten vereinigen. Tabelle V gibt die Uebersicht.

Tabelle V.

Temp. $\qquad CH_4 \rightleftharpoons C + 2\,H_2 \qquad 3\,Fe + CH_4 \rightleftharpoons Fe_3C + 2\,H_2$

	CH_4%	H_2%	CH_4%	H_2%
310°	99,20**)	0,80**)		Spuren**)
360°	95,60**)	4,40**)	98,30**)	1,70**)
445°	77,00**)	23,00**)	92,00**)	8,00**)
480°	63,90	36,10	88,32	11,68
580°	36,74	63,26	59,80	40,20
640°	23,26	76,74	36,15	63,85
680°	16,99	83,01	22,70	77,30
700°	14,30	85,70	17,50	82,50
710°	12,91	87,09	15,23	84,77
720°	12,07	87,93	12,07	87,93

*) Bemerkung: Die weiteren ausführlichen Versuchstabellen sind veröffentlicht in der „Zeitschrift f. an. u. allg. Chemie" 164, 145 (1927).
Ebenda finden sich auch die graphischen Darstellungen der Versuchsergebnisse.

**) Dissertation Krägeloh Münster 1922.

Zerfall des Methans über Kobalt und Kobaltkarbid.

Die nachfolgenden Untersuchungen hatten zweierlei Zweck. Erstens sollten die Werte, die für Eisen als Katalysator gefunden wurden, kontrolliert werden. Zweitens sollte festgestellt werden, ob evtl. durch Bildung eines Kobaltkarbids eine zweite Gleichgewichtseinstellung bedingt würde. Nach Meyer soll die Spaltung des Methans nur durch den Katalysator Co eintreten. Eine Bildung von Kobaltkarbid nimmt er nicht an. Krägeloh hat deshalb die Meyer'schen Untersuchungen wiederholt. Nach Einstellung eines anfänglich höheren Gleichgewichtes findet er dann einen stabilen zweiten Gleichgewichtszustand, dessen Einstellung er der Bildung eines Kobaltkarbids zuschreibt. Die Untersuchung des Bodenkörpers (durch Behandlung mit warmer Salzsäure) zeigte den typischen Geruch nach ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Was Krägeloh durch seine Untersuchungen festgestellt hat, fand ich durch meine Versuche vollständig bestätigt. Bei tieferen Temperaturen bis 580° wirkte das Kobalt zunächst katalytisch; dann verminderte sich der Gehalt an Wasserstoff bis zur Einstellung eines zweiten Gleichgewichtszustandes. Ueber 580° trat insofern eine Aenderung ein, als das Gleichgewicht, hervorgerufen durch die Bildung eines Kobaltkarbids, nicht mehr deutlich genug hervortrat. Die Einstellung dieses Gleichgewichtszustandes trat nicht mehr als ein Endzustand auf, sondern die Werte lagen inmitten der Versuchsreihe. Ueber 680° hinaus wurden keinerlei Werte mehr gefunden, die auf das Vorhandensein eines Kobaltkarbids deuten.*)

Tabelle VI.

Temp. $CH_4 \overset{Co}{=\!=} C + 2\,H_2$ Kobalt-Karbidgleichgewicht

	CH_4	H_2	CH_4	H_2
310°	99,20	0,80		Spuren
360°	95,60	4,40	97,90	2,50
445°	77,00	23,00	85,93	14,07
480°	64,04	35,96	82,16	17,84
510°			74,50	25,50
580°	36,56	63,44	51,09	48,91
640°	23,37	76,63	30,00	70,00
680°	16,65	83,35	19,19	80,81
700°	14,09	85,91		
710°	13,09	86,91		
720°	11,83	88,17		
740°	10,85	89,15		

Die Ergebnisse werden zusammengefaßt und mit den aus der Dissertation Krägeloh entnommenen Werten zu Tabelle VI vereinigt.

Wie die Versuche zeigen, führt die Spaltung des Methans über Eisen und Kobalt als reine Katalysatoren zu denselben Werten. Nur tritt beim Kobalt der katalytische Charakter deutlicher hervor. Wir vereinigen jetzt die Werte von Tabelle VI (Co als Katalysator) mit denen von Tabelle V (Fe als Katalysator).

Tabelle VII.

Zerfall

Temp.	Fe katalytisch		Co katalytisch		Mittel	
	CH_4%	H_2%	CH_4%	H_2%	CH_4%	H_2%
480°	63,90	36,10	64,04	35,94	63,97	36,03
580°	36,74	63,26	36,56	63,44	36,65	63,35
640°	23,26	76,74	23,37	76,63	23,31	76,69
680°	16,99	83,01	16,65	83,35	16,82	83,18
700°	14,30	85,70	14,09	85,91	14,19	85,81
710°	12,91	87,09	13,09	86,91	13,00	87,00
720°	12,07	87,93	11,83	88,17	11,95	88,05
740°			10,90	89,10	10,90	89,10

Das Ergebnis unserer Untersuchungen über Methan-Wasserstoffgleichgewichte über Eisen und Kobalt als Katalysatoren, über Eisenkarbid (Zerfall und Synthese), als auch über Kobaltkarbid (Zerfall) zeigt im Mittel Tabelle VIII.

Tabelle VIII.

Co, Fe,

Temp. $CH_4 = C + 2\,H_2$ $3\,Fe + CH_4 = Fe_3C + 2\,H_2$ Kobaltkarbidgl.

	CH_4%	H_2%	CH_4%	H_2%	CH_4%	H_2%
310°	99,20	0,80		Spuren		Spuren
360°	95,60	4,40	98,30	1,70	97,50	2,50
445°	77,00	23,00	95,70	4,30	85,93	14,07
480°	63,97	36,03	88,32	11,68	82,16	17,84
510°			92,00	8,00	74,50	25,50
580°	36,65	63,35	59,80	40,20	51,09	48,91
640°	23,31	76,69	36,15	63,85	30,00	70,00
680°	16,82	83,18	22,70	77,30	19,19	80,81
700°	14,19	85,81	17,50	82,50		
710°	13,00	87,00	15,23	84,77		
720°	11,95	88,05	12,07	87,95		
740°	10,90	89,10				

*) Bemerkung: Die ausführlichen Tabellen der Gleichgewichtseinstellungen beim Kobalt bringt die „Zeitschrift f. an. u. allg. Chemie", 164, 313 (1927).

Die von Krägeloh gefundenen Werte für das Eisenkarbidgleichgewicht bei 360°, für das Kobaltkarbidgleichgewicht bei 360° und 510°, sowie die Werte für den katalytischen Einfluß des Kobalts bei 310°, 360° und 445° stimmen gut mit den von uns gefundenen Werten überein.

Zusammenfassung:

Bei der Reaktion des Methans mit Eisen ist bei einem frisch hergestellten Bodenkörper zuerst reine Spaltung in die Komponenten C und H_2 zu bemerken. Wir erhielten für einige Stunden ein Gleichgewicht, das als Kohlenstoffgleichgewicht dem katalytischen Einfluß des Eisens zugeschrieben werden muß. Bald vereinigte sich der abgeschiedene Kohlenstoff mit dem Eisen zu Eisenkarbid, welches eine neue Gleichgewichtseinstellung bedingte, unter der Voraussetzung, daß mit hochprozentigem CH_4 oberhalb der Gleichgewichtslage gearbeitet wurde.

Beim Ueberleiten von reinem Methan über Kobalt zeigten sich ähnliche Erscheinungen wie beim Eisen. Wir haben bis 580° deutlich zwei Gleichgewichtseinstellungen gefunden:

1. Eine Gleichgewichtseinstellung mit Co als Katalysator,

2. eine Gleichgewichtseinstellung, hervorgerufen durch die Bildung eines Karbids.

Von 580° an neigt Kobalt immer weniger zur Karbidbildung. Der katalytische Einfluß tritt deutlicher hervor. Ueber 680° hinaus ist nur die katalytische Wirkung zu beobachten.

Theoretischer Teil.

Wenn Methan mit Eisen reagiert, muß die Reaktion gemäß den Gleichungen verlaufen:

1. $CH_4 \rightleftarrows C + 2\,H_2$ und

2. $3\,Fe + CH_4 \rightleftarrows Fe_3C + 2\,H_2$.

Durch unsere Versuche ist bewiesen, daß zu Anfang der Reaktion Gleichung 1, nach einigen Stunden Gleichung 2 bevorzugt wird. Beide Arten führen zu Gleichgewichtszuständen. Die Versuche für den zweiten Vorgang führten bei der Synthese zu gleichen Ergebnissen. Der für den ersten Vorgang charakteristische Gleichgewichtszustand wurde durch die Versuche über Kobalt kontrolliert.

Beide Systeme führen zu heterogenen Gleichgewichten. Sie sind beide bivariant, besitzen also 2 Freiheitsgrade. Nach der Gibb'schen Phasenregel ist: $P + F = B + 2$.

Für System 1 ist: $P = 2$ (Gasphase u. feste Phase C),
$B = 2$ (System aufgebaut aus C u. H_2)
also $F = 2$.

Für System 2 ist: $P = 3$ (Fe, Fe_3C u. Gasphase),
$B = 3$ (System aufgebaut aus Fe, C, H_2)
also $F = 2$.

Die beiden Freiheitsgrade sind Druck und Temperatur. Die Gleichgewichte sind also von Druck und Temperatur abhängig. Graphisch dargestellt, würde sich dieses durch eine Kurvenfläche im Raume ausdrücken lassen, wenn als X-Achse die Gasphase, als Y-Achse die Temperatur und als Z-Achse der Druck in mm angenommen würde. Greifen wir die für $P = 760$ mm charakteristischen Kurven heraus, so ergeben sich Isobaren. An Hand dieser Isobaren kann man also für $P = 760$ mm einer jeden Temperatur eine ganz bestimmte Gaszusammensetzung zuordnen und umgekehrt. Da die Untersuchungen bei höheren Temperaturen in kleinen Temperaturintervallen ausgeführt wurden, läßt sich nach der Van't Hoff'schen Reaktionsisochore leicht die Wärmetönung q der Reaktionen $C + 2H_2 = CH_4$ und $3Fe + CH_4 = Fi_3C + 2H_2$ berechnen. Zu diesem Zweck müssen die Gleichgewichtskonstanten bei den Temperaturen T_1 und T_2 bekannt sein. Die Gleichgewichtskonstante steht in folgender einfacher Beziehung zur Gaszusammensetzung und zum Druck $P = 760$ mm:

Es ist 1) $k = \dfrac{c^2_{H_2} \cdot c_C}{c_{CH_4}}$. Die Tension c_C ist bei konstanter Temperatur eine konstante Größe, läßt sich also mit k vereinigen; folglich:

1a) $k = \dfrac{c^2_{H_2}}{c_{CH_4}}$ Nun ist $R.\,T = p.\,v$ $v = \dfrac{1,}{c}$ also $R.\,T = \dfrac{p}{c}$ oder $c = \dfrac{p.}{R.T.}$ Setzen wir diese Werte in Gleichung 1a) ein, so ergibt sich

1b) $k_1 = \dfrac{p^2_{H_2}}{R^2T^2} : \dfrac{p_{CH_4}}{RT} = \dfrac{\left[p^2_{H_2}\right]}{p_{CH_4} \cdot RT.}$

Den Ausdruck R.T vereinigen wir mit k_1 zu k_2, also

1c) $k_2 = \dfrac{p^2_{H_2}}{p_{CH_4}}$;

die Summe der Partialdrucke ist gleich dem Gesamtdruck P.

$$p_{H_2} + p_{CH_4} = P \text{ oder } p_{H_2} = x \cdot P;$$
$$p_{CH_4} = (1-x) \cdot P.$$

Mithin nimmt die Gleichgewichtskonstante folgende Form an:

1d) $k_2 = \dfrac{x^2 \cdot P^2}{(1-x) \cdot P} = \left[\dfrac{x^2 \cdot P}{(1-x)}\right]$

x = gebildeter Wasserstoff; $(1-x)$ übrigbleibendes Methan oder $100x$ = % Wasserstoff; $P = 760$ mm; $100(1-x)$ = % CH_4. Werden diese Annahmen in Gleichung 1d eingesetzt, so ist $K = \dfrac{x^2 \cdot P}{(1-x)\,100}$

Die Van't Hoff'sche Differentialgleichung zur Berechnung der Wärmetönung lautet:

$$\frac{d \ln K}{d T} = -\frac{q}{RT^2}$$

Hierin bedeutet „ln" den natürlichen Logarithmus, „q" die Wärmetönung der Reaktion, gemessen bei der absoluten Temperatur T, „R" die Gaskonstante und „K" den Gleichgewichtskoeffizienten.

Führt man die Integration der vorgelegten Differentialgleichung aus, unter der Voraussetzung, daß q in kleinen Temperaturintervallen konstant bleibt, so ergibt sich die Auflösung:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{q}{RT}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$ oder in vereinfachter Form durch Einsetzung des Brigg'schen statt des natürlichen Logarithmus:

$$q = -\frac{1{,}584 \cdot (\log K_2 - \log K_1) \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \text{ cal.}$$

Es soll zunächst die Wärmetönung des Gleichgewichtes $CH_4 \rightleftarrows C + 2H_2$ berechnet werden. Wir hatten aus unsern Versuchen gefunden, daß bei

$t = 680^0$: 16,82 % CH_4 und 83,18 % H_2 bei

$t = 640^0$: 23,31 % CH_4 und 76,69 % H_2 im Gleichgewicht standen.

Bezeichne ich die Gleichgewichtskonstante bei $T_1 = t_1 + 273^0 = 640^0 + 273^0 = 913^0$ mit K_1 und die Gleichgewichtskonstante bei $T_2 = t_2 + 273 = 680^0 + 273 = 953^0$ mit K_2, so ist

$$K_1 = \frac{76{,}69^2 \cdot 760}{100 \cdot 23{,}31} \quad K_2 = \frac{83{,}18^2 \cdot 760}{100 \cdot 16{,}82}$$

$$\log K_2 - \log K_1 = 0{,}21227.$$

Setzen wir den gefundenen Wert ($\log K_2 - \log K_1$) in die oben ausgerechnete Differentialgleichung ein, so ist

$$q = -\frac{4{,}584 \cdot 0{,}21227 \cdot 953 \cdot 913}{40}$$

$$q = -21166 \text{ cal.}$$

2. Wir haben ferner gefunden für

$T_1 = 580^0 + 273^0 = 853^0$: 36,65% CH_4 und 63,35% H_2

$T_2 = 640^0 + 273^0 = 913^0$: 23,31% CH_4 und 76,69% H_2.

Entspricht $T_1 = K_1$ und $T_2 = K_2$, so ergibt sich

$$K_1 = \frac{63{,}35^2 \cdot 760}{100 \cdot 36{,}65}; \text{ mithin}$$

$$\log K_2 - \log K_1 = 0{,}36251$$

$$q = -\frac{4{,}584 \cdot 0{,}36251 \cdot 853 \cdot 913}{60}$$

$$q = -21570 \text{ cal.}$$

Die beiden gefundenen Werte werden zu einem Mittelwert vereinigt. $q = -21368$ cal.

Unsere Reaktionsgleichung lautet dann vervollständigt:

$$C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4 + 21368 \text{ cal.}$$

Berechnung der Wärmetönung für das Eisenkarbidgleichgewicht:

$$Fe_3C + 2\,H_2 \rightleftarrows CH_4 + 3\,Fe.$$

Wir nehmen zur Ausrechnung der Wärmetönung die Werte, die bei den Temperaturen 680°, 640° und 580° gefunden wurden:

1. $T_2 = 680^0 + 273^0 = 953^0 \longrightarrow K_2$:
22,70 % CH_4, 77,30 % H_2

$T_1 = 640^0 + 273^0 = 913^0 \longrightarrow K_1$:
36,15 % CH_4, 63,85 % H_2

$$K_2 = \frac{77{,}30^2 \cdot 760}{100 \cdot 22{,}70}$$

$$K_1 = \frac{63{,}85^2 \cdot 760}{100 \cdot 36{,}15}$$

$$q = -\frac{4{,}584 \cdot 0{,}36812 \cdot 953 \cdot 913}{40}$$

$$q = -36705$$

2. $T_2 = 640^0 + 273^0 = 913^0 \longrightarrow K_2$:
36,15 % CH_4, 63,85 % H_2

$T_1 = 580^0 + 273^0 = 853^0 \longrightarrow K_1$:
59,80 % CH_4, 40,20 % H_2

$$K_1 = \frac{40{,}20^2 \cdot 760}{59{,}80 \cdot 100 \quad 0{,}62045}$$

$$q = -\frac{4{,}584 \cdot 0{,}62045 \cdot 913 \cdot 853}{60}$$

$$q = -36917 \text{ cal.}$$

Die beiden gefundenen Werte für q werden zu einem Mittelwert vereinigt ($q = -36811$). Unsere vervollständigte Reaktionsgleichung lautet demnach:

$$Fe_3C + 2\,H_2 \rightleftarrows CH_4 + 3\,Fe + 36811 \text{ cal.}$$

Wir haben also durch unsere Untersuchungen gefunden:

$$C + 2\,H_2 \rightleftarrows CH_4 + 21368 \text{ cal}$$

$$Fe_3C + 2\,H_2 \rightleftarrows CH_4 + 36811 \text{ cal} + 3\,Fe$$

$$C—Fe_3C \rightleftarrows -3\,Fe - 15443 \text{ cal} \quad \text{oder}$$

$$C + 3\,Fe \rightleftarrows Fe_3C - 15443 \text{ cal. (zw. } 580^0 \text{ u. } 680^0).$$

Das Eisenkarbid ist eine endotherme Verbindung. Es zerfällt in seine Komponenten unter Wärmeabgabe.

Die aus den beiden experimentell festgestellten Gleichgewichten berechnete Bildungswärme des Zementits zu — 15,44 Cal, stimmt mit dem von O. Ruff u. E. Gersten[1]) auf einem anderen Wege gefundenen Wert von 15,3 ± 0,2 Cal gut überein.

Berechnung des Kobaltkarbid-Gleichgewichts.

Zur Berechnung des Kobaltkarbidgleichgewichts lassen wir die Frage nach der Zusammensetzung des Karbids offen. Wir nehmen also an, das Kobaltkarbid entspräche der Formel Co_nC.

Wie experimentell festgestellt, bedingt die Anwesenheit von Kobaltkarbid bis 680° eine 2. Gleichgewichtseinstellung. Die Reaktion verläuft also nach der Gleichung

$$Co_nC + 2\,H_2 \rightleftarrows nCo + CH_4.$$

Die Berechnung der Wärmetönung dieses Gleichgewichts ist analog der vorhin ausgeführten.

1. $T_2 = 680^0 + 273^0 = 953^0$:
19,19 % CH_4 und 80,81 % $H_2 \longrightarrow K_2$

$T_1 = 640^0 + 273^0 = 913^0$:
30,00 % CH_4 und 70,00 % $H_2 \longrightarrow K_1$

$$K_2 = \frac{80{,}81^2 \cdot 760}{100 \cdot 19{,}19}$$

$$K_1 = \frac{70{,}00^2 \cdot 760}{100 \cdot 30{,}00}$$

[1]) B. B. 46, (1913) S. 394.

$$q = - \frac{4{,}584 \cdot 0{,}31879 \cdot 953 \cdot 913}{40}$$

$$q = - 31\,787 \text{ cal.}$$

2. $T_2 = 640^0 + 273^0 = 913^0$:
30,00 % CH_4 und 70,00 % H_2 $\longrightarrow K_2$
$T_2 = 650^0 + 273^0 = 853^0$:
51,00 % CH_4 und 49,00 % H_2 $\longrightarrow K_1$

$$K_1 = \frac{49{,}00^2 \cdot 760}{100 \cdot 51{,}00}$$

$$q = - \frac{4{,}584 \cdot 0{,}54025 \cdot 913 \cdot 853}{60}$$

$$q = - 32\,144 \text{ cal.}$$

3. $T_2 = 580^0 + 273^0 = 853^0$:
51,00 % CH_4 und 49,00 % H_2 $\longrightarrow K_2$
$T_1 = 510^0 + 273^0 = 783^0$:
74,50 % CH_4 und 25,50 % H_2 $\longrightarrow K_1$
(Wert v. Krägeloh gef.)

$$K_1 = \frac{25{,}50^2 \cdot 760}{100 \cdot 74{,}50}$$

$$q = - \frac{4{,}584 \cdot 0{,}73191 \cdot 853 \cdot 783}{70}$$

$$q = - 32\,010 \text{ cal.}$$

4. $T_2 = 510^0 + 273^0 = 783^0$:
74,50 % CH_4 und 25,50 % H_2 $\longrightarrow K_2$
$T_1 = 480^0 + 273^0 = 753^0$:
82,17 % CH_4 und 17,84 % H_2 $\longrightarrow K_1$

$$K_1 = \frac{17{,}84^2 \cdot 760}{82{,}16 \cdot 100}$$

$$q = - \frac{4{,}584 \cdot 0{,}35280 \cdot 783 \cdot 753}{30}$$

$$q = - 31\,784 \text{ cal.}$$

Als Mittelwert ergibt sich eine Wärmetönung von 32 Cal. Die Reaktionsgleichung lautet vervollständigt:

$$Co_nC + 2\,H_2 = nCo + CH_4 + 32\,000 \text{ cal.}$$

Wir kombinieren diese Gleichung mit der Gleichung für den katalytischen Zerfall des Methans.

$$C + 2\,H_2 = CH_4 + 21\,368 \text{ cal}$$
$$Co_nC + 2\,H_2 = nCo + CH_4 + 32\,000 \text{ cal}$$
$$C - Co_nC = - nCo - 10\,632 \text{ cal}$$
$$C + nCo = Co_nC - 10{,}6 \text{ Cal}$$

Das Kobaltkarbid ist eine endotherme Verbindung. Es zerfällt in seine Komponenten unter Wärmeabgabe.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck für sein stets förderndes Interesse und seine tatkräftige Hilfe meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich wurde am 3. 5. 1899 zu Essen geboren. Von Ostern 1905 bis Juni 1917 besuchte ich die Volksschule, die Mittelschule und die Krupp-Oberrealschule zu Essen. Infolge Einberufung zum Heeresdienst wurde ich zur Notreifeprüfung zugelassen, der ich mich vom 15. bis 19. Juni 1917 unterzog. Vom S. S. 1919 bis S. S. 1925 studierte ich an der Universität in Münster Mathematik, Physik und Chemie. Ostern 1922 legte ich die erste, Weihnachten 1922 die zweite Verbandsprüfung ab.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

Courant, Daniel, Fricke, Kaßner, Killing, Konen, Ley, v. Lilienthal, Szivessy, Schenck und Schmidt.